

PUB. NO.: 61-284070 [JP 61284070 A]  
 PUBLISHED: December 15, 1986 (19861215)  
 INVENTOR(s): SHISHIKURA RIICHI  
 KONUMA HIROSHI  
 SAKAI TOSHIYUKI  
 NAKAMURA HIDENORI  
 TAKEUCHI MASATAKA  
 KOBAYASHI MASAO  
 APPLICANT(s): SHOWA DENKO KK [000200] (A Japanese Company or Corporation),  
 JP (Japan)  
 HITACHI LTD [000510] (A Japanese Company or Corporation), JP  
 (Japan)  
 APPL. NO.: 60-125116 [JP 85125116]  
 FILED: June 11, 1985 (19850611)

## ABSTRACT

PURPOSE: To obtain a secondary battery with high energy density by forming an electrolyte with a specified alkali metal salt and mixture solvent.

CONSTITUTION: A electrolyte consists of an alkali metal salt indicated in the formula (1) or (2) and a mixture solvent of phosphate ester indicated in the formula (3) and ether family compound, and the content of phosphate ester is limited to 5-30vol%. The concentration of alkali metal salt is 0.5-5mol/l, preferably 1.0-2.5mol/l which is a range of high conductivity. The polymerization of aniline or aniline derivative is performed by anodic oxidation at a current density of 0.01-50mA/cm<sup>2</sup> and an electrolytic voltage of 1-300V. A secondary battery having large energy density, flat discharge voltage, and low self discharge is obtained.

1/7/3  
 DIALOG(R) File 347:JAP10  
 (c) 2003 JPO & JAP10. All rts. reserv.

02013277 \*\*Image available\*\*  
 NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

PUB. NO.: 61-227377 [JP 61227377 A]  
 PUBLISHED: October 09, 1986 (19861009)  
 INVENTOR(s): SHISHIKURA RIICHI  
 KONUMA HIROSHI  
 KOBAYASHI MASAO  
 APPLICANT(s): SHOWA DENKO KK [000200] (A Japanese Company or Corporation),  
 JP (Japan)  
 HITACHI LTD [000510] (A Japanese Company or Corporation), JP  
 (Japan)  
 APPL. NO.: 60-068553 [JP 8568553]  
 FILED: April 02, 1985 (19850402)

## ABSTRACT

PURPOSE: To produce a high-performance nonaqueous secondary battery which exhibits good charge-and-discharge reversibility and has a long cycle life, high energy density, a very low self discharge rate and good thermal stability by using a liquid electrolyte which is composed of a special alkali metal salt and a mixture solvent composed of a phosphoric ester and an ether-system compound in a given ratio.

CONSTITUTION: As compared to a secondary battery where propylene carbonate or tetrahydrofuran is used alone, a nonaqueous secondary battery where electrolyte represented by formula (1) or (2) is dissolved in an organic solvent consisting of a mixture solvent prepared by mixing a phosphoric ester represented by formula (3) and an ether-system compound in a given ratio has the following advantages: (i) high energy density, (ii) good flatness of the volt age, (iii) minimal self discharge, (iv) long repetition life, (v) exhibiting special properties at low temperatures and (vi) good thermal stability. Due to its small weight, small size and high energy density, this battery can be advantageously used for portable

specific phosphate compound as the organic solvent of an electrolyte.

CONSTITUTION: A phosphate compound represented by the following general formula is used as the organic solvent of an electrolyte. A thermal composition material such as polyacrylonitrile can be recommended as high polymer compounds with a conjugated double bond in a principal chain to be used, but are not restricted. The high polymer compound with the conjugated double bond in the principal chain can be recommended. Either chemical or electrochemical doping can be recommended as the doping method of a dopant into the high polymer compound (conjugated high polymer compound) with the conjugated double bond in the principal chain.

?B 352

23Jul03 06:19:41 User382308 Session D4507.3  
\$2.59 0.237 DialUnits File347  
\$8.00 5 Type(s) in Format 7  
\$8.00 5 Types  
\$10.59 Estimated cost File347  
DLGNET 0.066 Hrs.  
\$10.59 Estimated cost this search  
\$11.18 Estimated total session cost 0.475 DialUnits

File 352:Derwent WPI 1963-2003/UD,UM &UP=200346  
(c) 2003 Thomson Derwent

## ④ 公開特許公報 (A) 昭61-227377

④ Int. Cl.  
H 01 M 10/40識別記号 廣内整理番号  
8424-5H

④ 公開 昭和61年(1986)10月9日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

## ④ 発明の名称 非水系二次電池

④ 特願 昭60-68553

④ 出願 昭60(1985)4月2日

④ 発明者 脚々倉 利一 横浜市神奈川区入江1-15-312  
 ④ 発明者 小沼 博 横浜市磯子区汐見台3丁目2  
 ④ 発明者 小林 征男 相模原市高根2-10-3  
 ④ 出願人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号  
 ④ 出願人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地  
 ④ 代理人 井理士 荘地 精一

## 明細書

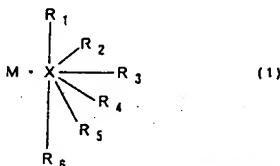
基を示す。)

## 1. 発明の名称

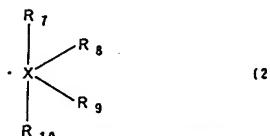
非水系二次電池

## 2. 特許請求の範囲

アルカリ金属、アルカリ金属合金、導電性高分子、周間化合物またはそれらの複合体を負極活性質とする二次電池において、電解液が下記の一般式(1)または(2)



(式中、Mはアルカリ金属、Xは周期律表第Va族の元素を示し、R<sub>1</sub>～R<sub>6</sub>は異なっていても同一でもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数が15個以下のアルキル基、アリール基、アリル基、アラルキル基またはハロゲン化アルキル基を示す。)で表わされるアルカリ金属塩と、下記の一般式(3)



(式中、Mはアルカリ金属、Xは周期律表第IIIa族の元素を示し、R<sub>7</sub>～R<sub>10</sub>は異なっても同一でもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数が15個以下のアルキル基、アリール基、アリル基、アラルキル基またはハロゲン化アルキル基を示す。)で表わされるアルカリ金属塩と、下記の一般式(3)



(式中、R<sub>11</sub>～R<sub>13</sub>は水素原子、炭素数が15個以下のアルキル基、アリール基、アリル基、アラルキル基またはハロゲン化アルキル基を示す。)

但し、 $R_{11} \sim R_{13}$ は同時に水素原子であることはない。)

で表わされるるリン酸エチルとエーテル系化合物の混合溶媒とからなり、かつ混合溶媒はリン酸エチルを5~30質量%含有することを特徴とする非水系二次電池。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 【産業上の利用分野】

本発明は、エネルギー密度が高く、充放電の可逆性が良好であり、自己放電率が極めて低く、かつ低温特性及び熱安定性のすぐれた高性値非水系二次電池に関する。

#### 【従来の技術及び発明が解決しようとする問題】

現在、汎用されている二次電池には、鉛蓄電池、 $Ni/Cd$ 電池等がある。これらの二次電池は、単セルの電池電圧がせいぜい 2.0V 程度であり、一般には水溶液系電池である。近年、電池電圧を高くとることができる二次電池として、Li を負極に用いた電池の二次電池化の研究が盛んに行なわれている。

また、負極活性物質として、アルカリ金属や Li ／ $A^+$ のごとき、アルカリ金属合金の他に主張に共役二重結合を有する導電性高分子を用いることも知られている(フー・エイチ・カーフマン、ジャー・ダブル・カウファー、エー・ジャー・ビーガー、アール・カーナー、エー・ジー・マクダイアミド、フィラックスレビュー、B 26巻、第2327頁(1982年)、J. H. Kaufman, J. W. Kawfer, A. J. Heeger, R. Kaner, A. G. MacDiarmid, phys. Rev., B 26, 2327 (1982)。).

この方法で用いられる導電性高分子としては、ポリアセチレンをはじめ、ポリチオフェン、ポリバラフェニレン及びポリビロール等がよく知られている。またグラファイトや他の層状化合物を負極活性物質に用いることも知られている。

上記のごとき負極活性物質を用いて、二次電池を構成した場合には、その電池の電解液としては、溶波の電気化学的安定範囲が広い非水溶媒を用いることが必要である。しかし、一般に非水溶媒と

Li を陽極に用いた場合には、水と Li との高い反応性のため、電解液としては非水系を用いることが必要である。

しかし、Li を負極活性物質として二次電池反応を行なう場合には、充電時に、 $Li^+$  が還元されるときにデンドライトが生じ、充放電効率の低下及び正・負極の短絡等の問題がある。そのため、デンドライトを防止し、負極の充放電効率、サイクル寿命を改良するための技術開発も度々多く報告されており、例えばメチル化した環状エーテル系溶媒を電池の電解液の溶媒として用いる方法(ケー・エム・アブラハム等“リチウム パッテリーズ”，ジャー・ビー・カルバノ、編集、アカデミックプレス発行、ロンドン(1983年)、K. M. Abraham et al, in "Lithium Batteries", J. P. Gabano, editor, Academic press, London (1983) )や電解液系に添加物を配合したり、電極自体を  $A^+$  と合金化することにより、Li のデンドライトを防止する方法(特開昭59-106281号)等が提案されている。

して用いられているアロビレンカーボネットは、負極においてアルカリ金属カチオンを負極活性物質と可逆的に酸化還元させて電池反応を行なう場合には、負極側の電気化学的安定範囲が狭く、結局このような電池には用いることができないという難点を有する(エー・エヌ・ディ、アンド・ビー・ビー・スリバン、ジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサイアティー、第 117巻、No. 2、第 222頁～第 224頁(1970年)、A. N. Dey & B. P. Sullivan, J. Electrochem. Soc., Vol. 117, No. 2, 222 ~ 224 (1970) )。

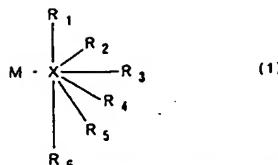
また同様に、従来公知の環状エーテル系溶媒、例えばテトラヒドロフラン、クオキソラン、2-メチル-テトラヒドロフラン、及び4-メチル-クオキソランのような溶媒を単独で用いても、アルカリ金属との高い反応性や、その電解液を電気伝導度が低い等の問題があり、高電密(1 mA /  $cm^2$  以上)で充放電を行なうことは不可能であり、高エネルギー密度の二次電池を得ることは困難で

ある。

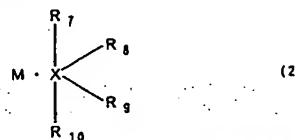
【問題点を解決するための手段】

本発明者らは、前記從来法の欠点を解決すべく、  
試行検討した結果、特定の電解質と特定組成の混  
合溶媒からなる電解液を用いることによって、充  
放電の可逆性が良好であり、サイクル寿命が長く  
高エネルギー密度を有し、自己放電率が極めて低  
く、かつ熱安定性の良好な高性能の非水系二次電  
池が得られることを見出し、本発明を完成するに  
至った。

即ち、本発明は、アルカリ金属、アルカリ金属  
合金、導電性高分子、固相化合物またはそれらの  
混合物を負極活性物質とする二次電池において、電  
解液が下記の一般式(1)または(2)



(式中、Mはアルカリ金属、Xは周期律表第VIA族の元素を示し、R<sub>1</sub>～R<sub>6</sub>は異なっていても同一でもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数が15個以下のアルキル基、アリール基、アリル基、アラルキル基またはハロゲン化アルキル基を示す。)



(式中、Mはアルカリ金属、Xは周期律表第VIA族の元素を示し、R<sub>7</sub>～R<sub>10</sub>は異なっても同一でもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数が

15個以下のアルキル基、アリール基、アリル基、  
アラルキル基またはハロゲン化アルキル基を示す。)

で表わされるアルカリ金属塩と、次の一般式(3)



(式中、R<sub>11</sub>～R<sub>13</sub>は水素原子、炭素数が15個以  
下のアルキル基、アリール基、アリル基、アラ  
ルキル基またはハロゲン化アルキル基を示す。  
但し、R<sub>11</sub>～R<sub>13</sub>は同時に水素原子であること  
はない。)

で表わされるリン酸エチルとエーテル系化合物  
の混合溶媒からなり、かつ混合溶媒はリン酸エス  
テルを5～30容積%含有することを特徴とする非  
水系二次電池に関する。

【作用】

本発明において、アルカリ金属塩と、リン酸エス  
テルとエーテル系化合物とを特定割合で混合し  
てなる混合溶媒とからなる電解液を用いた効果は

極めて顕著であり、その作用機構の詳細は明らか  
ではないが、電解質としてのアルカリ金属塩に対  
して、リン酸エチルとエーテル系化合物からなる  
混合溶媒が熱的に安定であり、しかも混合溶媒  
が電解質自体の分離を抑制する効果があり、そ  
してまた、電解質の混合溶媒への溶解性が良く、電  
解液の電気伝導度が從来公知の単独溶媒系に比べ  
て高いため本発明の効果が発現するものと考えら  
れる。特に本発明の混合溶媒においてリン酸エス  
テルが混合溶媒の全量に基づいて5容積%から30  
容積%で用いた場合、電解液の電気伝導度を特異  
的に高く維持できることも大きな効果をもたらす  
理由と考えられる。

【問題点を解決するための手段】

本発明で電解質として用いられるアルカリ金属  
塩は、前記一般式(1)または(2)で表わされるも  
のである。アルカリ金属塩のアルカリ金属カチオ  
ンとしては、例えばLi<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、  
Rb<sup>+</sup>があげられる。アルカリ金属塩の具体例と

しては、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiB(Et)}_4$ 、 $\text{LiBPh}_4$ 、 $\text{LiBPh}_3\text{F}$ 、 $\text{LiBPh}_3\text{Cl}$ 、 $\text{NaBF}_4$ 、 $\text{NaB(Bu)}_4$ 、 $\text{NaPF}_6$ 、 $\text{NaAsF}_6$ 、 $\text{RbBF}_4$ 、 $\text{RbPF}_6$ 等があげられる。

本発明で用いられる混合浴媒の一方の成分であるエーテル系化合物としては、脂肪族エーテル類、飽和環状エーテル類、芳香族エーテル類があげられる。これらエーテル系化合物の具体例としては、1,2-クオキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,3-クオキソラン、4-メチル-1,3-クオキソラン、4,4-ジメチル-1,3-クオキソラン、2-メチル-1,3-クオキソラン、2,4-ジメチル-1,3-クオキソラン、テトラハイドロフラン、テトラハイドロビラン、2-メチル-テトラハイドロフラン、2,5-クメチル-テトラハイドロフラン、2-メトキシテトラハイドロフラン、アニソール等があげられる。

また、混合浴媒のもう一方の成分である前記一

般式(3)で表わされるリン酸エステルの具体例としては、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリアチル、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレグリル、リン酸トリオクチル、リン酸トリス(2-クロルエチル)、リン酸トリス(1,3-ジクロル-2-プロピル)、リン酸トリス(2,3-ジプロムプロピル)、リン酸トリス(4-tert-アチルフェニル)及びリン酸トリトリル等をあげることができる。

リン酸エステルとエーテル系化合物との混合割合は、リン酸エステルが混合浴媒の全量に亘り5~30質量%の範囲内であるように混合される。リン酸エステルの混合割合が本発明の範囲外の場合には、電解液の電気化学的安定範囲が狭く、かつ電気伝導度も低いので、性能の良好な電池が得られない。

電解質としてのアルカリ金属の濃度は、0.5~5モル/升、好ましくは電気伝導度の高い濃度の1.0~2.5モル/升の範囲内である。電解液は、アルカリ金属塩が混合浴媒に対して完全に溶解し

た状態で用いてもよいし、またアルカリ金属塩が混合浴媒に対して飽和以上の濃度で析出している状態で用いてもよい。かくして得られる電解液は、その電気化学的安定範囲が極めて広い。

本発明において負極活性物質として用いられるアルカリ金属としては $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 等があげられ、アルカリ金属合金としては $\text{Li}/\text{Al}$ 、 $\text{Li}/\text{Hg}$ 、 $\text{Li}/\text{Zn}$ 、 $\text{Li}/\text{Cd}$ 等があげられる。また、導電性高分子としてはポリビロール及びビロール誘導体の重合体、ポリチオフェン及びチオフェン誘導体の重合体、ポリキノリン、ポリアセニン、ポリバラフェニレン、ポリアセチレン等があげられ、層間化合物としてはグラファイト、 $\text{TiS}_2$ 等があげられる。さらに複合体としては、例えば $\text{Li}/\text{Al}$ 合金と各種導電性高分子との複合体があげられる。ここでいう複合体とは2種以上の成分の均一な混合物、積層体および基体となる成分を他の成分で堆積した複合体を意味する。

本発明の非水系二次電池に用いられる対極、即ち正極活性物質は、本発明の電解液の電気化学的安

定範囲内で可逆的に酸化、還元反応ができる物質なら何れでも用いることができる。正極活性物質の代表例としては、例えば本発明で用いる電解質カチオンが可逆的にインター-カレートするような $\text{TiS}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 等の層間化合物や電解質アニオンがドーピング、アンド-ドーピングするようなポリビロール及びビロール誘導体の重合体、ポリアニリン及びアニリン誘導体の重合体、ポリチオフェン及びチオフェン誘導体の重合体、ポリアセチレン等の導電性高分子をあげることができる。これらの正極活性物質のうちで好ましいものとしては、 $\text{TiS}_2$ 、ポリビロール、ポリ-3メチル-ビロール、ポリアセチレン、ポリチオフェン、ポリアニリン等があげられる。

本発明の非水系二次電池の電極として用いられる導電性高分子には、当該業者によく知られているように、他の適当な導電材料、例えばカーボンブラック、アセチレンブラック、金属粉、金属繊維、炭素繊維等を混合してもよい。また、ポリエチレン、変性ポリエチレン、ポリプロピレン、

ポリテトラフロオロエチレン、エチレン-プロピレン-ターポリマー(EPDM)、スルホン化EPDM等の熱可塑性樹脂で補強してもよい。

本発明においては、必要な場合はポリエチレン、ポリプロピレンのことと合成樹脂の多孔質膜、天然繊維やガラス繊維等を隔壁として用いてよい。

また、本発明の非水系二次電池において用いられる電極のある種のものは、融素または水と反応して電池の性能を低下させる場合があるので、電池は密閉式にして実質的に無酸素及び無水の状態であることが望ましい。

#### 【発明の効果】

本発明のリン酸エステルとエーテル系化合物とを特定割合で混合した混合溶媒を電解液の有機溶媒として用いた非水系二次電池は、従来公知のプロピレンカーボネートやテトラヒドロフランを単独で用いた二次電池に比較して、(i)エネルギー密度が大きい、(ii)電圧の平坦性が良好である、(iii)自己放電が少ない、(iv)繰り返し

寿命が長い、(v)低温特性が良好である、(vi)熱安定性が良好である、という利点を有する。

本発明の非水系二次電池は、軽量、小型で、かつ高いエネルギー密度を有するからポータブル機器、電気自動車、ガソリン自動車及び電力貯蔵用バッテリーとして有用である。

#### 【実施例】

以下、実施例及び比較例をあげて本発明をさらに詳細に説明する。

##### 実施例 1

負極にLiとAlの原子比が40:60のLi/Al合金を用い、正極に電解液で製造したポリビロールを用い、電解液としてLiPF<sub>6</sub>電解質と、リン酸トリメチルの混合比が20容量%のリン酸トリメチルと1,2-ジメトキシエタンの混合溶媒からなるLiPF<sub>6</sub>の濃度が1モル/㍑の溶液を用い、第1図の実験セルを用いて電池のサイクルテストを行なった。

充放電の電流密度を2.0mA/cm<sup>2</sup>の一定電流で放電終止電圧を2.0Vに規定し、放電から始め、

次いで直ちに充電電気量を正極ポリビロールの繰り返し単位当たりの分子量に対し25モル%相当(この電気量は、負極に用いたLi/Al合金の全リチウムの反応量の2/3に相当する。)にして、充放電を繰り返したところ、繰り返し回数50回目の放電電圧と時間の関係は、第2図の(a)の曲線になった。その時の充放電効率は98%であった。また、繰り返し回数5回目の充電後、開回路にして24時間の自己放電テストを行なったところ、繰り返し回数4回目の充放電効率が99%であったのに対し、24時間の自己放電テストでの充放電効率は96%であった。この電池の繰り返し回数50回目の放電曲線から計算した正極及び負極の両電極と使用した電解液の電池に対するエネルギー密度は78W·hr/kgであった。なお、電池実験はすべて室温(20°C)で行なった。

#### 比較例 1

電解液の溶媒として従来公知のプロピレンカーボネートを単独で用いた以外は、両電極の物質及び重畳等はすべて実施例1と全く同様の方法で実

験を行なったところ、繰り返し回数50回目の放電電圧と時間の関係は、第2図の(b)の曲線になった。その時の充放電効率は68%であった。また繰り返し回数5回目の充電後、開回路にして24時間の自己放電テストを行なったところ、繰り返し回数4回目の充放電効率は92%であったのに対し、自己放電テストでの充放電効率は88%であった。また、繰り返し回数50回日の放電曲線から計算した正極・負極及び電解液の電池に対するエネルギー密度は51W·hr/kgであった。

##### 実施例 2

負極に、テーグラー・ナッタ触媒を用いて化学重合を行なって得たポリアセチレンに、あらかじめリチウムを電気化学的にアセチレンの繰り返し分子量単位当たり、8モル%ドーピングしたものを用い、正極に市販のTiS<sub>2</sub>を用い、電解液としてLiBF<sub>4</sub>電解質と、リン酸トリエチルと2-メチル-テトラヒドロフランの混合溶媒からなるLiBF<sub>4</sub>の濃度が1モル/㍑の溶液を用い、実施例1と同

ジセルを用いて電池のサイクルテストを行なった。充放電の電流密度を5.0mA/gの一定電流で放電終止電圧を0.5Vに設定し、実施例1と同様放電から始めた。次いで、直ちに充電電気量を負極ポリアセチレンに対し8モル%相当（この電気量は正極に用いたTiS<sub>2</sub>に対して、放電時、イントーカレートする量として計算すると、用いたTiS<sub>2</sub>の50モル%に相当する。）にして充放電を繰り返したところ、繰返し回数50回目の充放電効率は99%以上あった。

また、実施例1と同様に繰返し回数5回目に24時間の自己放電テストを行なったところ、その時の充放電効率は96%であった。

この電池の繰返し回数50回目の放電曲線から計算した正極及び負極の両電極と使用した電解液の質量に対するエネルギー密度は72W·hr/kgであった。

#### 比較例 2

実施例2で用いた混合溶媒の代りに、2-メチル-テトラヒドロフランの単独溶媒を用いた以外

電効率は98%であった。続いて、26回目のサイクルから、電池系の温度を40℃に昇温させて温度を40℃の一定に保ちながら充放電の繰り返し実験を行なったところ、繰返し回数30回目の充放電効率は98%であった。この時のエネルギー密度は72W·hr/kgであった。さらに40℃での自己放電率を調べるために、繰返し回数35回目の24時間の自己放電テストを行なったところ、その時の充放電効率は93%であった。

#### 比較例 3

比較例1で用いた電池と全く同様の電池を構成し、実施例3と全く同様の条件で温度特性を調べた。

この電池の-30℃での充放電効率は97%であり、-30℃でのエネルギー密度は57W·hr/kgであった。

また、この温度で自己放電テストを行なった場合の充放電効率は94%であった。さらに、40℃での繰返し回数30回目の充放電効率は81%であり、この時のエネルギー密度は46W·hr/kgであった。

は、実施例2と全く同様の方法で電池のサイクルテストを行なった。

この電池の繰返し回数5回目の24時間の自己放電テストを行なったときの充放電効率は92%であった。

また、この電池の繰返し回数50回目のエネルギー密度は58W·hr/kgであった。

#### 実施例 3

実施例1で用いた電池と全く同様の電池を構成し、温度特性を調べるために、実施例1と同様の条件でサイクル4回目までは、室温（20℃）で電池実験を行ない、続いて電池系を-30℃に保持しながらサイクル5回目からは、電密、放電終止電圧は、室温時の実験と同様の条件で低温での充放電の繰り返し実験を行なった。この電池の繰返し回数20回目の充放電効率は99%以上であり、また繰返し回数20回目の放電カーブから実施例1と同様の方法で計算したエネルギー密度は73W·hr/kgであった。さらに、繰返し回数25回目に24時間の自己放電テストを行なったところ、この時の充放

また、繰返し回数35回目に自己放電テストを行なった時の充放電効率は78%であった。

#### 比較例 4~8

実施例1において用いた混合溶媒の代わりに、表に示した溶媒を用いた以外は、実施例1と全く同様の方法で電池実験を行なった。その結果を表に示した。

表

| 比較例 | 溶媒                              | 繰り返し回数4回目の充放電効率(%) | 24時間の自己放電後の充放電効率(%) | 繰り返し回数50回目のエネルギー密度(W·hr/kg) |
|-----|---------------------------------|--------------------|---------------------|-----------------------------|
| 4   | テトラヒドロフラン                       | 74                 | 62                  | 28                          |
| 5   | アセトニトリル                         | —                  | —                   | 初期から充放電効率は、殆んど0%            |
| 6   | 1,3-ジオキソラン                      | 92                 | 84                  | 48—                         |
| 7   | 1,2-ジメチキシエタン                    | 91                 | 84                  | 46                          |
| 8   | リン酸トリメチル50容量%+1,2-ジメチキシエタン50容量% | 95                 | 90                  | 53                          |

## 実施例 4

実施例1で負極に用いたLi/A<sub>1</sub>合金の代わりにニッケル金網上に圧着成形したLi金属を用いた以外は、実施例1と全く同様の方法で実験を行なった。

但し、負極に用いたLi金属の量は、正極ポリビロールに25モル%のアニオンをドーピングする電気量の2倍の反応量に相当する量を用いた。

この電池の繰返し回数4回目の充放電効率は、97%であり、24時間の自己放電テスト後のサイクル5回目の充放電効率は94%であった。

繰返し回数50回目の放電曲線から計算した、エネルギー密度は71W·hr/kgであった。

## 比較例 9

実施例4で溶媒として用いたリン酸トリメチルと1,2-エクメトキシエタンの混合溶媒の代わりに、プロピレンガーボネートを単独で用いた以外は、実施例4と全く同様の方法で実験を行なった。

この電池の繰返し回数4回目の充放電効率は90%であった。また24時間の自己放電テスト後のサ

ギー密度は79W·hr/kgであった。

## 比較例 10

実施例5で用いた溶媒に代わりに、テトラヒドロフランを比較実験用溶媒に用いた以外は実施例5と全く同様の方法で実験を行なった。

この電池の繰返し回数4回目の充放電効率は77%であり、24時間の自己放電テスト後のサイクル5回目の充放電効率は70%であった。

繰返し回数50回目の充放電効率は36%であり、その時の放電曲線から計算したエネルギー密度は28W·hr/kgであった。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一具体例である非水系二次電池の特性測定用電池セルの断面概略図であり、第2図は実施例1及び比較例1における繰返し回数50回目の放電電圧と放電時間との関係を示した図である。

- 1…負極用リード線 2…負極集電体
- 3…負極
- 4…多孔質ガラスセパレーター

イクル5回目の充放電効率は85%であった。

なお、この電池は、繰返し回数37回目でほとんど放電ができなくなり、充放電効率は7%になってしまった。

## 実施例 5

実施例4で、負極活性物質に用いたLi金属の代わりに、ポリアセチレン20重量%、金属A 160重量%、Li金属20重量%を、アルゴンガス雰囲気下でばかりにより、均一に混合し、成型したものを、負極に用いた以外は実施例4と全く同様の方法で実験を行なった。

但し、負極に用いた複合電極のうち、Liの量は正極に用いたポリビロールの繰り返し単位当たりの分子量に対し、25モル%をドーピングする電気量の1.2倍に相当する量を用いた。

この電池の繰返し回数4回目の充放電効率は、99%であり、24時間の自己放電テスト後のサイクル5回目の充放電効率は98%であった。

繰返し回数50回目の充放電効率は99%を有し、繰返し回数50回目の放電曲線から計算したエネル

ギー密度は79W·hr/kgであった。

6…正極集電体

7…正極リード線

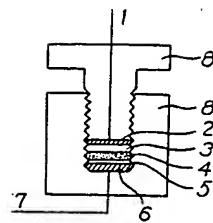
8…テフロン耐溶器

特許出願人 昭和電工株式会社

株式会社日立製作所

代理人 弁理士 篠地精一

第1図



第2図

